

EMPLEO DE FORMULACIONES CON ARCILLAS PARA LIBERACIÓN CONTROLADA DEL HERBICIDA NORFLURAZONA.

J. Villaverde, E. Morillo, T. Undabeytia, C. Maqueda

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC).

Introducción

El riesgo de contaminación del medioambiente por herbicidas o por sus productos de degradación ha estimulado el interés por el desarrollo de formulaciones menos peligrosas para su aplicación. Han sido preparadas distintas formulaciones para la aplicación de herbicidas con el objetivo de reducir su volatilización y percolación en suelos, tales como: encapsulación con almidón (Schreiber et al., 1987; Gish et al., 1994), microencapsulación con sustancias como poliurea, poliamida, nylon, etc. (Scher, 1999), encapsulación con micelas y vesículas (Orr y Hogan, 1985; Villedieu et al., 1995), y asimismo en los últimos años han empezado a desarrollarse y utilizarse las encapsulaciones moleculares con ciclodextrinas (Szejtli, 1982) en las que se obtienen complejos de inclusión entre el plaguicida, molécula huésped, y la ciclodextrina.

Norflurazona es un herbicida selectivo aplicado para el control de las malas hierbas en cultivos de algodón, soja y cítricos entre otros. Posee una solubilidad en agua muy baja de 28 mg/L. Se trata de un herbicida potencialmente fotodegradable dependiendo del tipo de suelo y de las condiciones del medio, y presenta problemas de percolación en suelos con bajo contenido en materia orgánica.

El objetivo del presente estudio es la obtención de nuevas formulaciones del herbicida norflurazona que logren disminuir el impacto medioambiental provocado por su empleo, reduciendo su lixiviación y disminuyendo de esta forma su potencial efecto contaminante.

Para conseguir dicho objetivo se han preparado formulaciones empleando arcillas modificadas. Se ha empleado una organo-arcilla preparada a partir de montmorillonita SWy-1 saturada al 50% con feniltrimetilamonio (M-FTMA), una montmorillonita pilareada (M-PIL), y montmorillonita SWy-1 sin modificar que sirve de referencia a la hora de observar los efectos en la liberación del herbicida desde las distintas matrices de arcilla.

En la preparación de formulaciones de liberación controlada de plaguicidas a veces interesa tener una alta carga de éstas en las matrices empleadas. Por ello se han usado soluciones del herbicida norflurazona con β -Ciclodextrina (β -CD), con la que forma un complejo de inclusión que provoca un incremento de la solubilidad de norflurazona (hasta 6 veces su límite de solubilidad), incrementando por tanto la cantidad de herbicida disponible para su adsorción. Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos, formados a partir de la degradación enzimática del almidón por bacterias, que contienen 6 (α -CD), 7 (β -CD) u 8 (γ -CD) unidades de glucosa unidas mediante enlaces α -(1,4). La propiedad estructural más importante que poseen es su conformación toroidal, con una cavidad interior hidrofóbica y con una superficie hidrofílica (Szejtli, 1982; Nakai et al., 1987). Es bien conocida su capacidad para formar complejos de inclusión en estado sólido y líquido con una gran variedad de moléculas, las cuales se localizarían en el interior de la cavidad hidrofóbica.

La ventaja que plantea el uso de organoarcillas, consiste en la mayor facilidad de adsorber moléculas hidrofóbicas sobre las superficies de las arcillas modificadas (de hidrofílicas a hidrofóbicas), mediante la adsorción previa del catión orgánico sobre la superficie de la arcilla. Tal modificación en su superficie contribuye a reducir su

concentración en solución y consecuentemente la extensión de su actividad biológica en el suelo (Margulies *et al.*, 1992, 1993).

Las arcillas pilareadas también han venido siendo objeto de investigación desde hace dos décadas debido a que son materiales baratos con unas propiedades físico-químicas que les hacen ser adecuados para aplicaciones como la detoxificación de aguas debido a su importante capacidad adsorbente (Margulies *et al.*, 1988; Undabeytia *et al.*, 2000). Particularmente la arcilla pilareada se ha empleado como un eficiente extractante de contaminantes orgánicos en solución. El empleo de estas arcillas con el herbicida norflurazona ha sido estudiado previamente con el objetivo de conseguir una formulación fotoestable (Undabeytia *et al.*, 2000) observándose una gran afinidad entre este herbicida y la arcilla pilareada.

Materiales y métodos

Las arcillas empleadas fueron montmorillonita SWy-1 (M-Wy) (Van Olphen and Fripiat, 1979) suministrada por la Clay Minerals Society, y una montmorillonita pilareada con óxido de aluminio (M-PIL) suministrada por FLUKA. El herbicida norflurazona fue cedido por Laboratorios Novartis con una pureza del 97.8%. La β -CD proviene de Roquette (F-Lestrem). El catión orgánico, feniltrimetilamonio fue suministrado por Sigma-Aldrich (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO).

Las organo-arcillas fueron preparadas mediante la adición de alícuotas de feniltrimetilamonio 10^{-1} M a una suspensión acuosa de la arcilla bajo agitación continua. Después de 24 horas, la suspensión fue centrifugada a 12000 rpm durante 15 minutos, desechándose el sobrenadante, y la muestra fue liofilizada. La carga de catión orgánico finalmente obtenida para la muestra fue de 0.5 mmol/g.

Para la preparación de las soluciones de β -CD-Norflurazona, el herbicida fue adicionado a una solución de ciclodextrina 0.01 M para obtener una concentración de 100 mg/L de herbicida.

Para analizar norflurazona se empleó un equipo HPLC Shimadzu SIL-6B, con las siguientes condiciones: Fase 50:50 acetonitrilo:agua; flujo 0.6 mL/min; detector diode array; columna Hypersil ODS 5 μ m 15x0.4.

La saturación de las arcillas modificadas y original con norflurazona se realizó empleando 1g de arcilla y 10 mL de la solución β -CD-herbicida, retirándose 5 mL de la misma y adicionando otros 5 de la solución madre hasta que la concentración de norflurazona en las soluciones de equilibrio permaneció constante.

Para realizar el ensayo de liberación de norflurazona de las distintas matrices se empleó un aparato de disolución SOTAX AT 7 Smart. El ensayo de liberación se llevó a cabo por triplicado, empleando el peso necesario de formulación conteniendo 0.65 mg de norflurazona, y tomándose muestras de la solución acuosa durante 72 horas a distintos intervalos de tiempo.

Resultados y discusión

Se estudió la adsorción de norflurazona en M-Wy en presencia y en ausencia de β -CD. En ausencia de β -CD, la máxima concentración usada fue de 20 mg/L, ya que era difícil obtener mayores concentraciones por su proximidad al producto de solubilidad del compuesto. Sin embargo, en presencia de β -CD se pudo conseguir sin dificultad una concentración cinco veces mayor: 100 mg/L. La cantidad de norflurazona adsorbida fue directamente proporcional a la concentración del herbicida en solución, obteniéndose una adsorción cinco veces mayor en el caso de usar soluciones de éste con β -CD. Por esta

razón para preparar las formulaciones de norflurazona con arcillas se emplearon soluciones de 100 mg L⁻¹ del herbicida con β -CD, con objeto de obtener mayores porcentajes de saturación.

Las muestras M-Wy, M-PIL y M-FTMA fueron sometidas a adiciones sucesivas con soluciones de norflurazona hasta que dejó de observarse un incremento en la adsorción. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que el comportamiento de las muestras M-Wy y M-PIL es muy parecido, tanto en la cantidad de herbicida máximo adsorbido (1.72 y 1.89 mg/g), como en el número de adiciones necesarias para conseguirla. Sin embargo la muestra M-FTMA (saturada al 50% con un catión orgánico) mostró un comportamiento muy diferente, ya que necesitó hasta 24 adiciones del herbicida para obtener la máxima saturación posible, que fue unas 4 veces mayor que la obtenida con M-Wy y M-PIL (7.05 mg).

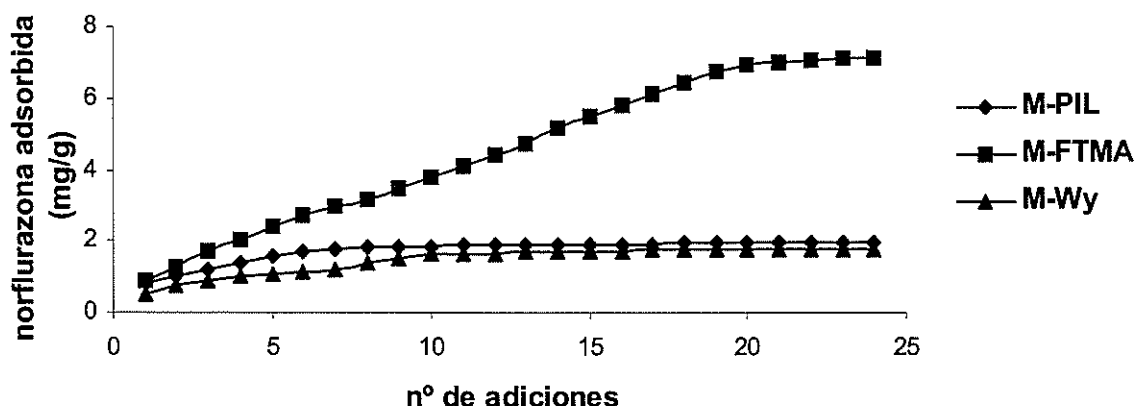


Figura 1.

El comportamiento en cuanto a la liberación del herbicida de las muestras M-Wy, M-PIL y M-FTMA se muestra en la figura 2. La liberación de la muestra M-FTMA es la más lenta, alcanzando solo un 24% después de 3 días, a pesar de ser la muestra con mayor carga de norflurazona 7.05 mg/g). Las muestras M-PIL y M-Wy muestran una liberación del plaguicida parecida, aunque el perfil de liberación es un poco más bajo en la muestra de arcilla pilareada, lo que no parece aportar una gran ventaja respecto a la arcilla original.

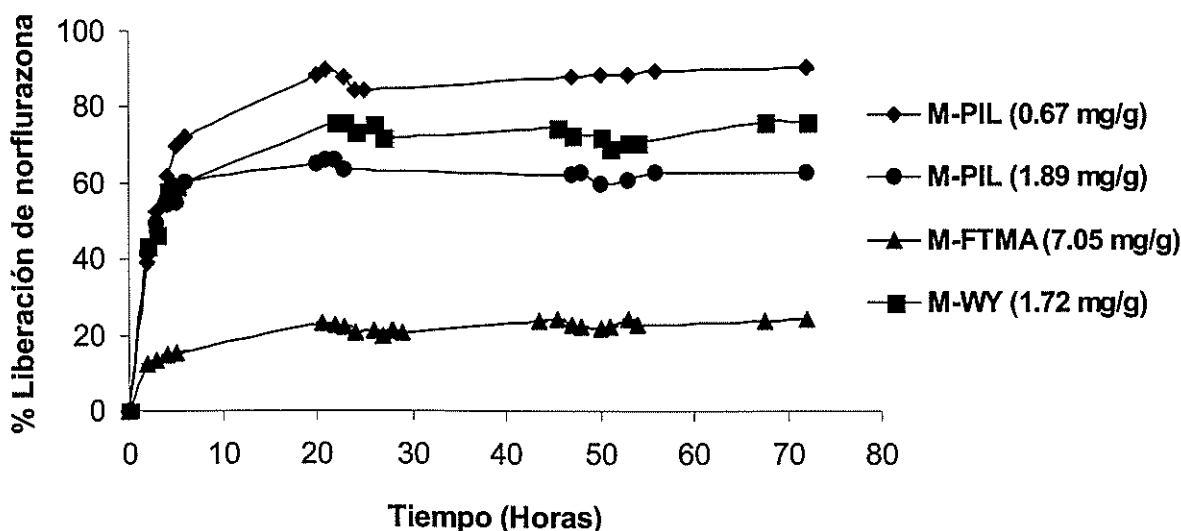


Figura 2.

Dado que la liberación obtenida fue mayor cuanto menor era la carga de norflurazona de la muestra, se realizó un estudio para observar si usando una misma matriz pero con distinta carga de herbicida ocurría un efecto similar. Para ello se empleó la muestra M-PIL pero con una carga de norflurazona de 0.67 mg/g, casi 3 veces menos que la muestra M-PIL usada anteriormente (1.89 mg/g). La muestra con menor carga presenta un perfil de liberación más rápido, liberándose un 90% del herbicida adsorbido frente a un 63% en el caso de la misma muestra pero con mayor carga. Ello parece indicar que el factor carga, junto con el tipo de matriz empleado, es también fundamental en cuanto a la elaboración de formulaciones de liberación controlada específicas para cada caso concreto.

Referencias

- Gish TJ, Sadegghi AM, Wienhold JB (1994) J Environ Qual 23:355-359.
- Margulies L, Rozen H, Nir S (1988) Clays Clay Miner 36:270-276.
- Margulies L, Stern T, Rubin B, Ruzo L (1992) J Agric Food Chem 40:152-155.
- Margulies L, Rozen H, Stern T, Rytwo G, Rubin B, Ruzo L, Nir S, Cohen E (1993) Arch Insect Biochem Physiol 22:467-486.
- Margulies L, Rozen H, Nir S (1998) Clays Clay Minerals. 36:270-276.
- Nakai Y, Yamamoto K, Terada K, Watanabe D (1987) Chem Pharm Bull 35(11):4609-4615.
- Orr GL, Hogan ME (1985) J Agric Food Chem 33:968-972.
- Scher HB (ed) (1999) Controlled-release delivery systems for pesticides Marcel Dekker, New York.
- Schreiber MM, Shasha BS, Ross MA, Orwick PL, Edgecomb DW Jr. (1987) Controlled release herbicides. WSSA. Mongr. Ser. 4:177-191.
- Szejtli J (1982) Cyclodextrins and their inclusion complexes. akadémiai kiadó, Budapest.
- Undabeytia T, Nir S, Tel-Or E, Rubin B (1998) J Agric Food Chem 46:3305-3313.
- Villedieu JC, Savignac A, Calmon JP (1995) J Agric Food Chem 43:1948-1953.

Aceptado el 14 de octubre de 2002